

BREVET D'INVENTION

P.V. n° 956.200

N° 1.384.178

Classification internationale : C 09 b C 09 d

Procédé d'obtention de pigments.

Société dite : CIBA SOCIÉTÉ ANONYME résidant en Suisse.

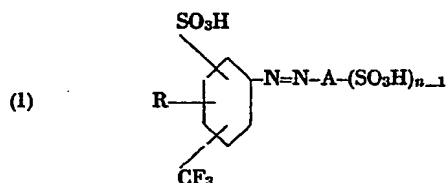
Demandé le 5 décembre 1963, à 16^h 26^m, à Paris.

Délivré par arrêté du 23 novembre 1964.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 1 de 1965.)

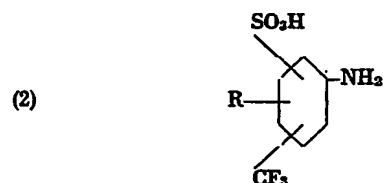
(2 demandes déposées en Suisse au nom de la demanderesse : brevet, le 7 décembre 1962, sous le n° 14.467/62; brevet additionnel, le 12 novembre 1963, sous le n° 13.871/63.)

La présente invention concerne l'obtention de pigments par formation de laques à partir de colorants monoazoïques ayant la formule :



où A représente le reste d'un copulant et n le nombre entier 1 ou 2, les laques étant formées avec des composés de métaux, surtout des sels solubles dans l'eau des métaux alcalins ou des métaux lourds. On effectue la réaction conforme à l'invention avantageusement en milieu aqueux et à température élevée.

Les colorants azoïques ayant la formule 1 et appropriés à former les laques conformes à l'invention peuvent être obtenus selon des procédés connus, par exemple, par diazotation et copulation. Le composé diazoïque nécessaire peut être préparé par diazotation d'une amine ayant la formule :



L'amine de formule 2 est accessible, par exemple, en faisant réagir le 1 - trifluorométhyl - 3 - nitro - 4 - chlorobenzène sur une solution aqueuse de sulfite de sodium, de préférence dans un autoclave, et en réduisant ensuite l'acide 1 - trifluorométhyl - 3 - nitrobenzène - 4 - sulfonique obtenu selon des procédés connus, par exemple selon Béchamp, ou par hydrogénation catalytique, etc.

Les amines ayant la formule 2 sont, par exemple, les suivantes :

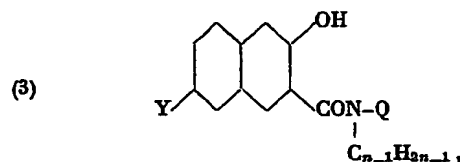
Acide 1 - amino - 3 - trifluorométhylbenzène - 6 - sulfonique;

Acide 1 - amino - 4 - trifluorométhylbenzène - 6 - sulfonique;

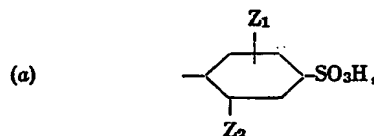
Acide 1 - amino - 3 - chloro - 5 - trifluorométhylbenzène - 6 - sulfonique;

Acide 1 - amino - 3 - trifluorométhyl - 4 - chlorobenzène - 6 - sulfonique.

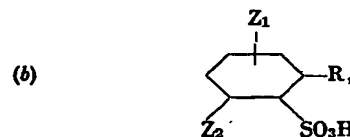
Comme copulants pour la préparation des colorants azoïques pouvant servir à la formation des laques, on signale ceux de la série benzénique, mais de préférence des composés naphthaléniques et acétylacéto-arylamidiques, surtout ceux qui ont la formule :



où Y est un atome d'hydrogène ou d'halogène et Q un reste de formule :



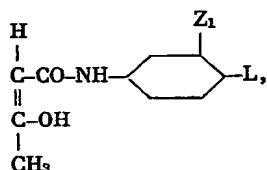
ou de formule :



Z_1 et Z_2 indiquant chacun un atome d'hydrogène ou d'halogène, un groupe alkyl ou alkoxy à p ids

moléculaire faible, R_1 et Y chacun un atome d'hydrogène ou d'halogène et R et n ont la signification déjà indiquée.

Parmi les copulants acétylacéto-arylamidiques, on mentionne en particulier ceux ayant la formule :



dans laquelle L est un atome d'hydrogène ou d'halogène, un groupe alkanoylamino à poids moléculaire faible ou un groupe acétoacétylamino - phényl et Z_1 et Z_2 ont la signification indiquée ci-dessus.

Comme copulants appropriés, on signale particulièrement les composés ci-après :

Des acides hydroxybenzènegarboxyliques :

Acide 2 - hydroxybenzène - 1 - carboxylique;

Acide 2,4 - dihydroxybenzène - 1 - carboxylique;

Acide 2 - hydroxy - 3 - méthylbenzène - 1 - carboxylique;

Acide 2 - hydroxy - 4 - méthylbenzène - 1 - carboxylique;

Acide 2 - hydroxy - 5 - méthylbenzène - 1 - carboxylique.

Des hydroxynaphtalènes, comme le β - naphthol.

Des acides hydroxynaphtalènegarboxyliques :

Acide 2 - hydroxynaphtalène - 3 - carboxylique;

Acide 2 - hydroxy - 6 - bromonaphtalène - 3 - carboxylique;

Ainsi que leurs arylamides, comme le 2 - hydroxynaphtalène - 3 - carboxy - anilide;

Acide 2 - hydroxynaphtalène - 3 - carboxy - anilido - 4' - sulfonique;

Acide 2 - hydroxynaphtalène - 3 - carboxy - N - méthyl - anilido - 4' - sulfonique;

Acide 2 - hydroxynaphtalène - 3 - carboxy - anilido - 3' - sulfonique;

Acide 2 - hydroxynaphtalène - 3 - carboxy - anilido - 2' - sulfonique;

Acide 2 - hydroxynaphtalène - 3 - carboxy - 2' - méthoxy - anilido - 5' - sulfonique;

Acide 2 - hydroxynaphtalène - 3 - carboxy - 2' - chloranilido - 5' - sulfonique;

Acide 2 - hydroxynaphtalène - 3 - carboxy - 4' - chloranilido - 5' - sulfonique;

Acide 2 - hydroxynaphtalène - 3 - carboxy - 2', 5' - dichloranilido - 4' - sulfonique;

Acide 2 - hydroxynaphtalène - 3 - carboxy - 2', 5' - diméthoxy - anilido - 4' - sulfonique;

Acide 2 - hydroxynaphtalène - 3 - carboxy - 2' - méthyl - anilido - 5' - sulfonique;

Acide 2 - hydroxynaphtalène - 3 - carboxy - 4' - chloranilido - 2' - sulfonique;

Acide 2 - hydroxynaphtalène - 3 - carboxy - 4' - chloranilido - 3' - sulfonique;

Acide 2 - hydroxynaphtalène - 3 - carboxy - 4' - méthoxy - anilido - 2' - sulfonique;

Acide 2 - hydroxy - 6 - bromonaphtalène - 3 - carboxy - anilido - 4' - sulfonique;

2 - hydroxy - 6 - bromonaphtalène - 3 - carboxy - anilide;

Acide 2 - hydroxy - 6,7 - dibromonaphtalène - 3 - carboxy - anilido - 4' - sulfonique;

Acide 2 - hydroxynaphtalène - 3 - carboxy - 1' - naphtylamido - 4' - sulfonique.

Des acétylacéto - arylamides, comme l'acétylacéto - anilide, acétylacéto - 4 - chloro - 2,5 - diméthoxy - anilide;

Acétylacéto - 2,4 - diméthyl - anilide;

Acétylacéto - 2 - méthoxy - 4 - chloro - 5 - méthylanilide;

Acétylacéto - 2 - méthyl - 5 - méthoxy - 4 - acétylamino - anilide;

Acétylacéto - 2 - méthyl - 4 - (4' - acétoacétylamino - 2' - méthyl - phényl) - anilide; et enfin

L'indandione - 1,3, la périnaphtindandione - 1,3 et la 1,2 - diphényl - pyrazolidine - dione - 3,5.

La diazotation de l'acide trifluorométhylaminobenzènesulfonique considéré se fait de façon habituelle avec du nitrite de sodium en milieu aqueux contenant un acide minéral, et la copulation s'effectue avantageusement en milieu acide, neutre ou faiblement alcalin.

Selon l'invention, on procède à la formation des laques par réaction des colorants azoïques précités sur les composés de métaux, de préférence sur des sels solubles dans l'eau des métaux alcalino-terreux ou des métaux lourds, en solution ou suspension aqueuse et à température élevée, de préférence entre 65 et 100°. Comme composés de métaux du genre précité, on mentionne de préférence les sels solubles dans l'eau des éléments magnésium, zinc, cadmium, fer et plomb et surtout du cobalt, du nickel et du cuivre. De préférence, on utilise cependant des composés des éléments calcium, baryum et strontium.

La préparation des laques peut aussi avoir lieu en présence de l'un des supports usuels ou de substrata, comme l'oxyde d'aluminium, le dioxyde de titane, le sulfate de baryum, le sulfate de plomb, etc.

On isole par filtration les pigments obtenus et on peut les utiliser après séchage et conditionnement comportant, par exemple, un broyage approprié, pour colorer les matières les plus diverses de poids moléculaire élevé. Ces pigments nouveaux se distinguent par une remarquable solidité à la lumière et à la migration. En outre, de nombreux pigments obtenus selon le procédé de l'invention présentent une bonne stabilité aux alcalis et aussi aux acides.

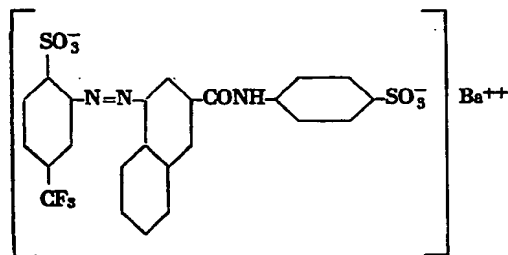
Les nouveaux colorants constituent des pigments

précieux qu'on peut utiliser dans les applications les plus diverses des pigments, par exemple sous forme finement divisée pour colorer la rayonne et la « Viscose » ou des éthers et esters cellulosiques ou encore des polyesters, ceci dans la masse de filage, ainsi que pour l'obtention de laques colorées et produits donnant des laques, de solutions et produits à base d'acétylecellulose, de nitrocellulose, de résines naturelles ou synthétiques, comme les résines de polymérisation ou de condensation, telles que les aminoplastes, résines alkyles, phénoplastes, polyoléfines, comme le polystyrène, le chlorure de polyvinyle, le polyéthylène, le polypropylène, le polyacrylonitrile, les gommes, caséines, silicones et résines de silicone. En outre, ils conviennent avantageusement à la fabrication de crayons de couleur, de préparations cosmétiques ou de plaques laminées.

Dans les exemples non limitatifs ci-après, les parties et pour-cent s'entendent, sauf mention contraire, en poids et les températures sont indiquées en degrés centigrades.

Exemple 1. — On dissout 17,5 parties d'acide 2 - hydroxynaphtalène - 3 - carboxy - anilido - 4' - sulfonique dans 200 parties d'eau distillée contenant 7,5 parties de solution d'hydroxyde de sodium à 30 % et on règle le pH à 6 par introduction goutte à goutte d'acide acétique à 40 % à 25-30°. A la suspension obtenue, on ajoute 30 parties d'acétate de sodium cristallisé. On fait ensuite couler dans le mélange, à 30-35° en 30-35 minutes et en agitant, une suspension du diazoïque de 24,1 parties d'acide 2 - amino - 4 - trifluorométhylbenzène. On agite le tout pendant 4 heures à la température ordinaire pour terminer la copulation. On chauffe ensuite à 75-80° et on ajoute une solution de 25 parties de chlorure de baryum dans 200 parties d'eau. On agite le mélange pendant une heure à 85-90°, on sépare le pigment par filtration et on le lave avec de l'eau distillée chaude jusqu'à ce que le filtrat ne renferme plus des ions de chlore.

Après séchage à 100° sous vide, on obtient 35 parties d'un pigment rouge ayant la formule :



pigment qui colore des matières synthétiques, comme le CPV, en des nuances rouges corsées ayant une bonne solidité à la migration et à la lumière.

La laque de calcium du même colorant donne des nuances rouge jaunâtre et la laque de stron-

tium des nuances orange ayant des qualités similaires.

Si on utilise, à la place de l'acide 2 - hydroxynaphtalène - 3 - carboxy - anilido - 4' - sulfonique ci-dessus, une quantité équimoléculaire de l'un des copulants indiqués dans la colonne II du tableau ci-après et, à la place du diazoïque précité, une quantité équimoléculaire des diazoïques mentionnés sous I, on obtient après formation de la laque au moyen du sel métallique indiqué sur le tableau, des pigments ayant des qualités précieuses et analogues qui colorent le CPV dans les nuances indiquées dans la dernière colonne du tableau.

On peut préparer l'acide 4 - trifluorométhyl - 2 - aminobenzènesulfonique de la façon suivante :

On chauffe 225 parties de 4 - chloro - 3 - nitro - trifluorométhylbenzène dans un autoclave d'un litre chemisé de porcelaine avec une solution de 151 parties de sulfite de sodium dans 260 parties d'eau et 250 parties d'alcool éthylique pendant 10 heures en agitant le mélange. La pression intérieure monte jusqu'à 3,5 atm. On laisse refroidir le contenu tout en agitant, puis on le dilue avec 1 500 parties d'eau à 40-45° et on élimine la faible quantité de résidu huileux. On passe la solution aqueuse à travers un filtre plié, on la rend nettement acide au Congo avec de l'acide chlorhydrique concentré et on précipite le produit par addition de 200 parties de chlorure de sodium. Après une agitation de 2 heures à la température ordinaire, on sépare le produit par filtration à la trompe et on presse soigneusement le résidu restant sur le filtre.

Après séchage, on obtient environ 200 parties de l'acide 4 - trifluorométhyl - 2 - nitrobenzènesulfonique.

La réduction pour obtenir l'acide 4 - trifluorométhyl - 2 - aminobenzènesulfonique se fait selon les procédés connus, par exemple selon Béchamp, par réduction catalytique, etc. L'acide 4 - trifluorométhyl - 2 - aminobenzènesulfonique est très difficilement soluble à l'état libre, mais ses sels alcalins sont très facilement solubles dans l'eau.

(Voir tableau pages suivantes)

Exemple 2. — On dissout 15,0 parties d'acétyl-acéto - 4 - chloro - 2,5 - diméthoxyanilide dans 250 parties d'eau distillée en ajoutant 7,5 parties de solution d'hydroxyde de sodium à 30 %, on clarifie par filtration avec addition de 0,2 partie de noir animal, on règle le volume du filtrat à 400 parties avec de l'eau distillée à 30° et on porte le pH à 6 par addition goutte à goutte d'acide acétique à 40 %. Après cela, on ajoute 20 parties d'acétate de sodium cristallisé et on effectue la copulation à 30-35° avec une suspension du diazoïque obtenu à partir de 12,5 parties d'acide 2 - amino - 4 - trifluorométhylbenzènesulfonique. Pour terminer la copulation, on agite le mélange pen-

| | I | II | III Sel métallique | Coloration à 0,2 % du CPV |
|---|---|----|-----------------------|--|
| 1 | | | Ca Ba | Rouge jaunâtre. Rouge. |
| 2 | | | Ca Ba Sr Mn | Orange. Rouge orange. Orange. Écarlate. |
| 3 | | | Ca Ba Ni | Orange. Orange jaunâtre. Orange. |
| 4 | | | Ca Ba | Rouge jaunâtre. Rouge. |
| 5 | | | Ca Mn | Écarlate jaunâtre. Écarlate. |
| 6 | | | Ca Sr | Écarlate jaunâtre. Orange rougeâtre. |
| 7 | | | Ca Ba Mn | Rouge. Rouge. Rouge. |

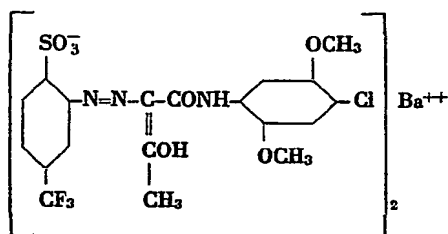
| | I | II | III Sel métallique | Coloration à 0,2 % du CPV |
|----|---|----|----------------------------|---|
| 8 | | | Ca Ba | Écarlate. Écarlate rougeâtre. |
| 9 | | | Ca Ba | Rouge jaunâtre. Rouge jaunâtre. |
| 10 | | | Ca Ba Sr Mn Ni | Écarlate. Écarlate. Écarlate. Rouge jaunâtre. Rouge bleuté. |
| 11 | | | Ca Ba | Rouge. Rouge. |
| 12 | | | Ca Ba | Rouge bleuté. Rouge bleuté. |
| 13 | | | Ba Mn | Rouge. Rouge. |
| 14 | | | Ca Sr Ba Ni | Rouge. Rouge. Rouge. Rouge. |
| 15 | | | Ba Mn Ca | Rouge. Rouge. Rouge. |

[1.384.178]

— 6 —

dant une heure à 30-35°, puis on le chauffe à 80°. A cette température, on introduit une solution de 12,5 parties de chlorure de baryum dans 50 parties d'eau, on agite le tout pendant une heure à 85-90°, on sépare le pigment par filtration et on le lave

avec de l'eau distillée chaude jusqu'à disparition des ions de chlore dans le filtrat. Après séchage sous vide à 95-100°, on obtient une poudre jaune du pigment ayant la formule :

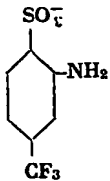
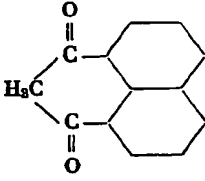
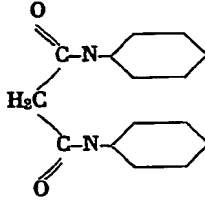


qui colore les matières synthétiques et les peintures laquées en des nuances jaunes vigoureuses avec une excellente solidité à la migration et au surlaquage et une très bonne solidité à la lumière.

Si on utilise, à la place de l'acétylacéto - 4 - chloro - 2,5 - diméthoxyanilide, des quantités équimoléculaires des copulants indiqués à la colonne II

du tableau ci-après et si on procède comme ci-dessus, on obtient après formation de la laque au moyen du sel métallique indiqué dans la colonne III des pigments ayant des qualités précieuses similaires, qui colorent le CPV dans les nuances indiquées à la dernière colonne du tableau.

| | I | II | III Sel métallique | Coloration à 0,2 % CPV |
|---|---|----|--------------------------------------|------------------------------------|
| 1 | | | Ca ⁺⁺ Ba ⁺⁺ | Jaune. Jaune verdâtre. |
| 2 | " | | Ca ⁺⁺ Ba ⁺⁺ | Jaune verdâtre. Jaune verdâtre. |
| 3 | " | | Ca Ba | Jaune. Jaune pur. |
| 4 | " | | Ca Ba | Jaune. Jaune verdâtre. |

| | I | II | III Sel métallique | Coloration à 0,2 % CPV |
|---|---|---|-----------------------|---------------------------|
| 5 |  |  | Ca Ba | Jaune. Jaune. |
| 6 | " |  | Ca Ba | Jaune verdâtre. Jaune. |

Exemple 3. — On dissout 26 parties de 2,3 - hydroxynaphtoanilide dans un mélange de 150 parties d'éthanol et de 15 parties de solution d'hydroxyde de sodium à 30 %, on dilue avec de l'eau distillée jusqu'à un volume de 400 parties et on filtre la solution après addition de charbon actif. On règle le pH de la solution alcaline à 6 par addition goutte à goutte d'acide acétique à 40 %.

On ajoute à la suspension obtenue 30 parties d'acétate de sodium cristallisé et on effectue la copulation pendant 30-35 minutes à 30-35° avec une suspension du diazoïque obtenu à partir de 24,1 parties de l'acide 2 - amino - 4 - trifluorométhylbenzène-sulfonique. On agite le mélange pendant 2 à 3 heures à 30-35°, on le chauffe à 80-85° et on introduit une solution de 11 parties de chlorure de calcium dans 200 parties d'eau. On agite le tout pendant une heure à 85-90°, on sépare le produit par filtration et on le lave avec de l'eau chaude jusqu'à ce que le filtrat soit incolore. Après séchage, on obtient une poudre de couleur rouge, qui colore des matières synthétiques, par exemple le CPV, en des nuances rouge jaunâtre vigoureuses.

On peut utiliser, avec un résultat tout aussi bon, à la place du chlorure de calcium, des sels des métaux : Ba, Sr, Mg, Mn, Cu, Ni.

On peut préparer des colorants ayant des propriétés similaires, en utilisant à la place du 2,3 - hydroxy - naphtho - anilide, le o-, m-, ou p-toluidide, le o- ou p-anisidide ou phénétidide, 2,4-diméthoxy - 5 - chloro - anilide, 2,5 - diméthoxy - 4 - chloranilide, o-, m- ou p - chloranilide ou encore l'-α- ou -β-naphtylamide.

Exemple 4. — On agite ensemble 65 parties de chlorure de polyvinyle, 35 parties de phthalate de

dioctyle et 0,2 partie du pigment préparé selon l'exemple 1, puis on malaxe le tout sur une calandre à deux cylindres pendant 7 minutes aller-retour à 140-150°.

On obtient ainsi une feuille colorée en rouge vigoureux. Cette nuance présente une très bonne solidité à la lumière et à la migration.

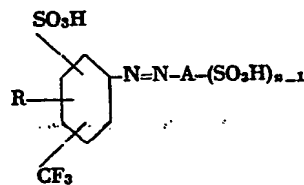
Si on utilise, en plus de la quantité du pigment coloré ci-dessus, encore 5 parties de dioxyde de titane, on obtient une nuance rouge pastel.

Exemple 5. — On broie dans un broyeur à barres 0,25 partie du pigment préparé selon l'exemple 1 avec 40 parties d'une laque au four d'alkyde-méla mine contenant 50 % de matières solides, en présence de 4,75 parties de dioxyde de titane pendant 24 heures. On étale la laque obtenue en couche mince sur une feuille d'aluminium et on la soumet pendant une heure à la cuisson à 120°. On obtient une peinture laquée rouge ayant une très bonne solidité à la lumière et au surlaquage.

RÉSUMÉ

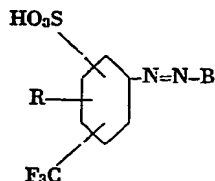
La présente invention a pour objet :

A. Un procédé d'obtention de pigments colorés, caractérisé par le fait qu'on forme des laques à partir de colorants monoazoïques ayant la formule :



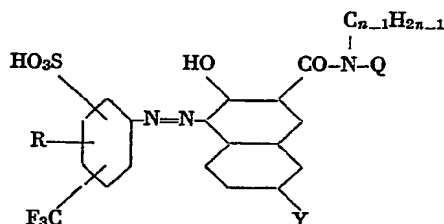
où A est le reste d'un copulant, R un atome d'hydrogène ou d'halogène et n le nombre entier 1 ou 2, par combinaison avec un sel d'un métal alcalino-terreux ou d'un métal lourd; ce procédé peut en outre présenter les caractéristiques suivantes :

1- On utilise au départ un colorant ayant la formule :

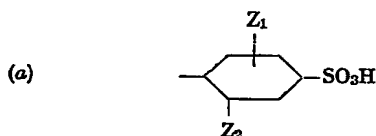


où B représente le reste d'un copulant de la catégorie des naphthalénecarboxy - arylamides ou acétyl-acéto - arylamides;

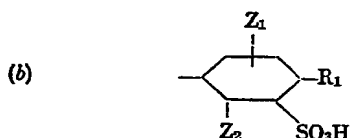
2° On utilise au départ un colorant ayant la formule :



dans laquelle Q représente un reste de formule :

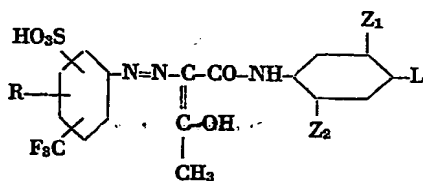


ou de formule :



dans lesquelles Z_1 et Z_2 indiquent chacun un atome d'hydrogène ou d'halogène, un groupe alkyl ou alkoxy à poids moléculaire faible, R_1 et Y chacun un atome d'hydrogène ou d'halogène et R et n ont la signification précitée;

3° On utilise au départ un colorant ayant la formule :



où L est un atome d'hydrogène ou d'halogène, un groupe alkanoylamino à poids moléculaire faible ou un groupe acétoacétylamino - phényl et Z_1 , Z_2 et R ont la signification indiquée ci-dessus;

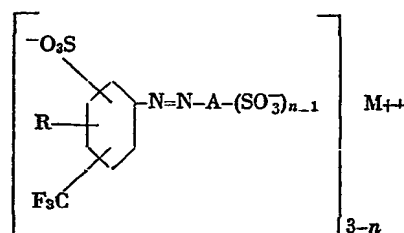
4° On effectue la formation du pigment en utilisant des sels solubles dans l'eau de métaux alcalino-terreux;

5° On effectue la formation du pigment en milieu aqueux et à température élevée.

B. L'utilisation des pigments obtenus selon le procédé visé sous A pour colorer des matières à poids moléculaire élevé.

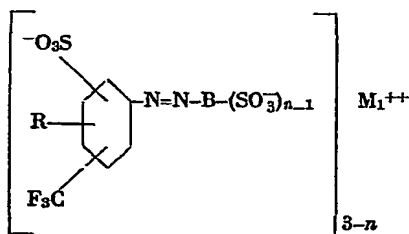
C. A titre de produits industriels nouveaux les matières ou articles colorés par le procédé mentionné sous A et B :

6° Des pigments colorés de formule :



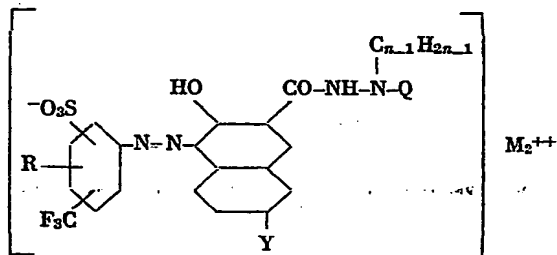
dans laquelle A désigne le reste d'un copulant, R un atome d'hydrogène ou d'halogène, M un atome de métal bivalent et n 1 ou 2;

7° Des pigments colorés selon la revendication 6°, qui répondent à la formule :

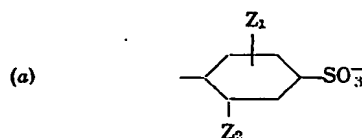


dans laquelle B représente le reste d'un copulant de la catégorie des hydroxynaphthalénecarboxy - arylamides ou acéto - acétyl - arylamides, M_1 un atome de métal lourd bivalent ou un atome d'un métal alcalino-terreux et n et R ont la signification indiquée ci-dessus;

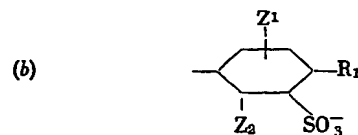
8° Des pigments colorés selon la revendication 6°, qui répondent à la formule :



dans laquelle Q désigne un reste de formule :

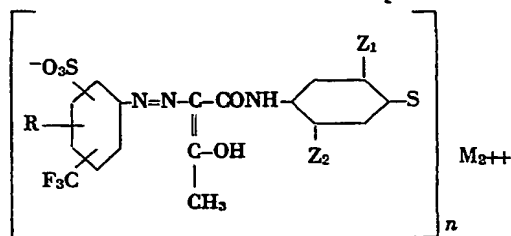


ou de formule :



où Z_1 et Z_2 représentent chacun un atome d'hydrogène ou d'halogène, un groupe alkyle ou alcoxy à poids moléculaire faible, R_1 et Y chacun un atome d'hydrogène ou d'halogène, M_2 l'un des métaux manganèse, fer, zinc, cadmium, plomb, cobalt, nickel, cuivre, calcium, baryum ou strontium, et où R et n ont la signification indiquée ci-dessus;

9° Des pigments colorés correspondant à la formule :



dans laquelle L représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, un groupe acétoacétylamino - phényl ou un groupe alcanoyl - amino à poids moléculaire faible, Z , Z_2 , R , n et M_2 ayant la signification indiquée ci-dessus;

10° Des pigments colorés contenant un cation bivalent de la catégorie des éléments calcium, baryum, strontium, manganèse ou nickel;

11° Un procédé pour pigmenter des produits organiques, caractérisé par l'utilisation des colorants indiqués sous 6° à 10°;

12° Le matériel obtenu et teint selon le procédé indiqué sous 11°.

Société dite : CIBA SOCIÉTÉ ANONYME

Par procuration :

Alain CASALONGA

